

PAT-NO: JP409183604A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09183604 A

TITLE: SOLID ACTIVATED CARBON, ITS PRODUCTION AND
ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

PUBN-DATE: July 15, 1997

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
HARA, MASATAKE
SOTOSHIRO, NAOTOMO

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME
KYOCERA CORP

COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP07342304

APPL-DATE: December 28, 1995

INT-CL (IPC): C01B031/08, H01G009/058

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid activated carbon large in specific surface area and low in specific resistance by mixing a prescribed quantity of an acicular and/or flake electric conductive agent with active carbon and a resin based binder, molding and heat treating the mixture in a non-oxidizing atmosphere.

SOLUTION: (A) The active carbon powder and/or an activated carbon fiber, (B) a prescribed quantity of the acicular and/or flake electric conductive agent (e.g. acicular tungsten) and (C) the binder composed of a thermosetting resin or a thermoplastic resin are mixed. Next, the mixture is molded and

heat
treated in the non-oxidizing atmosphere to produce a solid activated carbon.
As a result, the solid activated carbon containing 0.5-20wt.% acicular and/or flake electric conductive agent and having $1 \times 10^{-2} \text{ to } 9 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ specific resistance is obtained. A high performance electric double layer capacitor high in capacitance and low in internal resistance is produced by using the resultant activated carbon to form electrodes 1, 1 for the electric double layer capacitor and arranging an electrolyte 2 between the electrodes 1, 1.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183604

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|---------------|---------|
| C 0 1 B 31/08 | | | C 0 1 B 31/08 | Z |
| H 0 1 G 9/068 | | | H 0 1 G 9/00 | 3 0 1 A |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

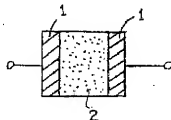
| | | | |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7-342304 | (71) 出願人 | 000006033 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)12月28日 | (72) 発明者 | 原 真親 鹿児島県分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島分工場内 |
| | | (72) 発明者 | 外城 直昭 鹿児島県川内市高城町1810番地 京セラ株式会社鹿児島川内工場内 |

(54) 【発明の名称】 固形状活性炭及びその製造方法及びこれを用いた電気二重層コンデンサー

(57) 【要約】

【課題】比抵抗の低い固形状活性炭を得て、電気二重層コンデンサーの電極1に用いた場合に、高い静電容量を維持したまま内部抵抗を小さくする。

【解決手段】針状及び／又は薄片状の導電剤を0.5～2.0重量%含有して固形状活性炭を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】針状及び／又は薄片状の導電剤を0.5～20重量%含有したことを特徴とする固形状活性炭。

【請求項2】比抵抗が $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の固形状活性炭。

【請求項3】活性炭粉末及び／又は活性炭繊維と、針状及び／又は薄片状の導電剤と、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等のバインダーとを混合し、得られた混合物を成形し、非酸化性雰囲気下で熱処理する工程からなる固形状活性炭の製造方法。

【請求項4】請求項1記載の固形状活性炭を電極としたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般的な活性炭として広く利用できる固形状活性炭及びその製造方法に関し、さらにこれを用いた電気二重層コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサは、図1に示すように二つの固形状活性炭からなる電極1、1間に電解質2を配置し、両者の界面に生じる電気二重層を利用したコンデンサであり、上記電極1として固形状活性炭が用いられている。また、この他にも電極の電極部材や各種用途に固形状活性炭が用いられているが、これらの固形状活性炭の製造方法は以下の通りである。

【0003】①活性炭、カーボンブラック、微粉状炭素または導電性カーボンと、PTFE、四フッ化エチレン樹脂、または含フッ素重合体樹脂との混練物をロール成形、圧縮、押し出し、圧延、延伸あるいはこれらを組み合わせた手段でシート状に成形して固形状活性炭を得ている（特開昭62-280715号、63-17311号、63-107011号、特開平5-121269号、5-283287号公報参照）。

【0004】②アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等を被覆した活性炭及び導電性カーボンと、バインダーとして四フッ化エチレン樹脂及び溶剤を混合して3本ロールで混練した後、シート状に成形して固形状活性炭を得ている（特開平2-82507号公報参照）。

【0005】③活性炭微粒子のみ、あるいはカーボン微粒子とカーボン繊維又は活性炭粉末とメソカーボンを混合して加圧焼結して固体カーボンを得ている（特開平3-132009号、3-201516号公報参照）。

【0006】④活性炭粉末と粉末状フェノール樹脂の混合物を射出成形して熱処理することにより固形状活性炭-カーボン重合体を得ている（特開平6-45189号公報参照）。

【0007】⑤活性炭繊維とノルパル繊維、または炭素繊維

と、繊維状活性炭及び微粉状活性炭のうち2種にバルブ、分散剤、芳香族ポリイミド樹脂繊維又はポリフロンを加えて抄紙している（特開昭64-9611号、特開平6-61093号、5-129157号公報参照）。

【0008】⑥活性炭粉末とセリウロス繊維とフェノール樹脂とを主成分とするアリアプレグシートを作製し、圧着、硬化、焼成している（特開平5-121271号公報参照）。

【0009】⑦活性炭粉末と粉状または粉末状フェノール樹脂を有機溶剤に溶解させた混合物を基板上に成膜し、熱硬化後、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことにより固形状活性炭を得ている（特開平4-288361号公報参照）。

【0010】⑧硬化球状フェノール樹脂を炭化して得た球状炭化物と熱反応基球状フェノール樹脂とを混合し、金型に充填し、加圧下で加熱硬化させ、不活性雰囲気中熱処理したのち、賦活する方法がある（特開平6-69075号、6-69076号、6-69077号公報参照）。

【0011】以上のように、従来の固形状活性炭としては、4フッ化エチレン等の樹脂と混練して成形したもの（①）、粉体を加圧焼結したもの（②）、樹脂と混練して射出成形した後熱処理したもの（③）、抄紙等を使用したアリアプレグ法、圧着、熱硬化によるもの（④⑤）、基板への成膜後熱処理するもの（⑥）、熱間プレスするもの（⑦）があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記固形状活性炭を電気二重層コンデンサの分極性電極に使用する場合、単位重量当たりの静電容量を高くし、かつ内部抵抗を低くすることが求められているが、従来の活性炭基板ではこの両者を満足させられなかった。

【0013】即ち、活性炭は多数の細孔を有しており比表面積が大きいため、電気二重層コンデンサの電極に用いた場合、電解質との界面に生じる電気二重層の電荷を多くすることができ、静電容量を高めることができる。ところが、静電容量を高くするために細孔を多くするほど、比抵抗は高くなる傾向にあり、静電容量を高くするとともに、比抵抗を低くすることはできなかった。

【0014】そして、比抵抗の高い活性炭を電気二重層コンデンサの電極に用いる場合は、内部抵抗を低くするために電極を大きくしなければならず、電気二重層コンデンサを小型化できないという問題があった。

【0015】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、針状及び／又は薄片状の導電剤を0.5～20重量%含有して固形状活性炭を構成したことを特徴とする。

【0016】また、本発明は、上記固形状活性炭の比抵抗を $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲としたことを特徴とする。

【0017】即ち、本発明は図形状活性炭に針状及び／又は薄片状の導電剤を含有させることによって、内部抵抗を低くしたものである。ただし、一般に活性炭に金属等の導電剤を含有させることと比表面積が大きいという活性炭自体の特徴が失われてしまい、電気二重層コンデンサーとして用いた場合の静電容量が低くなる傾向がある。そこで本発明は、含有させる導電剤を針状又は薄片状とすることによって、少ない含有量で抵抗値を低くすることができることから、高い静電容量と低い抵抗値の両方を満足できることを見出したのである。

【0018】上記針状及び／又は薄片状の導電剤の含有量は、0.5～20重量％としたのは、0.5重量％未満では抵抗値を低下する効果が乏しく、20重量％を超えると活性炭の比表面積が小さくなって電気二重層コンデンサーとして用いた場合の静電容量が低くなってしまったためである。

【0019】なお、上記導電剤としては、タングステン、モリブデン、鉄等の金属、あるいはカーボンファイバー等を用いるが、活性炭（比抵抗 $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ）よりも抵抗値が低ければどのような材料を用いてもよい。

【0020】なお、本発明において針状とは針状や繊維状等の細長い形状のことであり、薄片状とは薄板状のことである。いずれの場合も、長径と短径のアスペクト比（＝長径／短径）が2～80の範囲内にあり、長径が1～40 μm の範囲内にあるものを用いる。また、薄片状の場合のアスペクト比は、厚みを短径とし、最も長い直径を長径とする。

【0021】このような針状又は薄片状の導電剤は、細長い形状であるため、少ない重量で導電効果を高くすることができる。そのため、活性炭への含有量を少なくして、比表面積が大きいという活性炭自体の特徴を維持したまま、抵抗値を低くすることができるのである。

【0022】また、本発明の図形状活性炭の比抵抗を $1 \times 10^{-2} \sim 9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に限定したのは、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きいと抵抗値が電気二重層コンデンサーの電極に用いた場合に内部抵抗が大きすぎることになり、一方 $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ よりも小さくしようとすると、静電容量が低くなってしまったためである。

【0023】さらに、本発明は、活性炭粉末及び／又は活性炭繊維と、針状及び／又は薄片状導電剤と、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等のバインダーとを混合し、得られた混合物を成形し、非酸化性雰囲気下で熱処理する工程から図形状活性炭を製造することを特徴とする。

【0024】本発明の製造方法を詳細に説明すると、まず、活性炭粉末及び／又は活性炭繊維に対し、0.5～20重量％の含有量となるように針状及び／又は薄片状の導電剤を添加し、さらに熱硬化性樹脂及び／又はコーラールと、熱可塑性樹脂とをバインダーとしてを混合し、得られた混合物を成形した後、非酸化性雰囲気下で

熱処理し、上記熱硬化性樹脂及び／又はコーラールを炭化して図形状活性炭を得る工程からなる。

【0025】なお、本発明の図形状活性炭は、シート状に成形して活性炭基板としたり、プレス成形等でブロック状に成形したり、押出成形により棒状や筒状としたり、さまざまな形状とすることができる。

【0026】また、シート状に成形する方法としては、ドクターブレード法、圧延ロール法、カレンダーロール法等を用いることができ、得られたシート状成形体を所定形状に打ち抜いた後、非酸化性雰囲気下で200～500℃にて脱バインダーするとともに、熱硬化性樹脂及び／又はコーラールを硬化させ、非酸化性雰囲気下で600～1100℃、好適には700～900℃にて熱処理を行えばよい。

【0027】さらに、本発明は、上記シート状成形体を複数積層した後、非酸化性雰囲気下で熱処理することでもできる。即ち、ドクターブレード法やカレンダーロール法によるシート成形法では、好適に成形できる厚みが1mm程度までであるが、得られたシート状成形体を積層し、熱圧着、または溶着接着剤等によって接合することにより、1mmを超える厚みの製品でも容易に製造できる。

【0028】また、上記活性炭粉末及び／又は活性炭繊維と針状金属及び／又は薄片状金属からなる固形成分と、熱硬化性樹脂及び／又はコーラールからなるバインダーとの混合比率は、固形成分を50～95重量％、バインダーを5～50重量％の範囲とする。ここで、上記熱硬化性樹脂及び／又はコーラールは熱処理によって炭化されることから、最終的な図形状活性炭は、50重量％以上の活性炭粒子及び金属粉と、これらを結合する50重量％以下のカーボンとの複合体から構成されることになる。このとき、活性炭の比率を高くしてため、例えば電気二重層コンデンサーの電極として用いた場合、静電容量を大きくできる。

【0029】なお、熱硬化性樹脂としては、レゾール型フェノール樹脂、フェノール、ホルムアルデヒド系樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル、ビスマレイド系ポリイミド樹脂、シアネート樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンオキサイド（PPO）等を用いる。

【0030】さらに本発明は、上記成分に加えて熱可塑性樹脂を添加混合することを特徴とする。即ち、熱可塑性樹脂を加えることによって、活性炭の比率を50重量％以上と高くしても成形時の成形性を高くし、良好に成形を行えるようにしたものである。

【0031】なお、上記熱可塑性樹脂としてはポリオレフィン系ポリマー、アクリル樹脂、ブチラ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンフタレート（PEO）、ポリリポレン（PP）、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレン（PE）、ポリスチレン等を用い

る。これらの熱可塑性樹脂は活性炭と熱硬化性樹脂及び／またはコールタールの合計量100重量部に対して、0～60重量部、好ましくは5～30重量部の範囲で添加する。

【0032】また、本発明は、上記固形状活性炭を電極に用いて、電気二重層コンデンサー用を構成したことを特徴とする。

【0033】

【実施例】

実施例1

フェノール系活性炭粉末（BET法による比表面積1700m²/g）と、熱硬化性樹脂としてフェノールホルムアルデヒド樹脂（鍾馭製ベルナルS890）と、タングステン（W）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）からなる針状（綿線状）金属とを表1に示す割合で混合した。なお、針状金属は、長径が3～12μm、短径が0.05～0.15μmでアスペクト比が60～800のものを用いた。これら100重量部に対して、熱可塑性樹脂として粉末状ブチアール樹脂30重量部、可塑剤としてD、B、P25重量部を添加し、高速混合機を用いて回転数2000rpm、温度130℃で20分間混合し、造粒を行った。得られた顆粒状原料をカレンダーロール成形機にて成形し、厚み1mmのシート状成形体を得た。

【0034】得られたシート状成形体を50×70mmの寸法に切断し、400℃×2時間でデノール樹脂の硬*

*化と熱可塑性樹脂の脱バインダーを行った後、真空炉で800℃の熱処理を行い、フェノール樹脂を炭化させて、活性炭と針状金属とカーボンの複合体である活性炭基板を作製した。

【0035】得られた活性炭基板を図1に示す簡易二重層コンデンサーの電極1として用いた時の静電容量と内部抵抗を測定した結果を表1、2に示す。

【0036】この結果より、針状金属を含有しないもの（No. 1、12）では内部抵抗が高く、針状金属の含有量が25重量%のもの（No. 11、22）では静電容量が18F/g未満と低かった。

【0037】これらに対し、針状金属を0.5～20重量%の範囲で含有させた本発明実施例（No. 2～10、12～20）では、比抵抗が $1 \times 10^{-2} \sim 9 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内となり、電気二重層コンデンサーに求められる18F/g以上の静電容量を維持したまま、内部抵抗を低くできることがわかった。

【0038】なお、上記針状金属をタングステン（W）の比抵抗は $5.65 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 、モリブデン（Mo）の比抵抗は $5.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 、鉄（Fe）の比抵抗は $9.71 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、モリブデンを含有させた場合の結果は、タングステンの例（表1）とほぼ同じ結果であったため省略した。

【0039】

【表1】

| No. | 原料割合 (重量%) | | | 比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 内部抵抗 (Ω) | 静電容量 (F/g) |
|-----|------------|---------|------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------|
| | 活性炭 | フェノール樹脂 | 針状金属 (タングステン) | | | |
| *1 | 90 | 10 | 0 | 8×10^{-2} | 0.50 | 60 |
| 2 | 90 | 9.5 | 0.5 | 1×10^{-2} | 0.04 | 58 |
| 3 | 90 | 8.0 | 2.0 | 8×10^{-3} | 0.06 | 57 |
| 4 | 85 | 10 | 5 | 6×10^{-3} | 0.10 | 55 |
| 5 | 80 | 15 | 5 | 4×10^{-3} | 0.14 | 50 |
| 6 | 75 | 20 | 5 | 2×10^{-3} | 0.18 | 45 |
| 7 | 70 | 25 | 5 | 1×10^{-3} | 0.20 | 40 |
| 8 | 65 | 25 | 10 | 7×10^{-4} | 0.25 | 30 |
| 9 | 60 | 25 | 15 | 3×10^{-4} | 0.29 | 25 |
| 10 | 55 | 25 | 20 | 7×10^{-5} | 0.34 | 20 |
| *11 | 50 | 25 | 25 | 2×10^{-4} | 0.40 | 15 |

*は本発明の範囲外である。

【0040】

* * 【表2】

| No | 原料割合比 (重量%) | | | 比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 内部抵抗 (Ω) | 静電容量 (F/g) |
|-----|-------------|---------|-------------|-------------------------------------|----------------------|---------------|
| | 活性炭 | フェノール樹脂 | 針状金属 (鉄) | | | |
| *12 | 90 | 10 | 0 | 6×10^{-2} | 0.50 | 60 |
| 13 | 90 | 8.5 | 0.5 | 5×10^{-2} | 0.05 | 57 |
| 14 | 90 | 8.0 | 2.0 | 4×10^{-2} | 0.08 | 55 |
| 15 | 85 | 10 | 5 | 2×10^{-2} | 0.12 | 53 |
| 16 | 80 | 15 | 5 | 8×10^{-3} | 0.16 | 48 |
| 17 | 75 | 20 | 5 | 4×10^{-3} | 0.20 | 43 |
| 18 | 70 | 25 | 5 | 2×10^{-3} | 0.22 | 38 |
| 19 | 65 | 25 | 10 | 8×10^{-4} | 0.27 | 28 |
| 20 | 60 | 25 | 15 | 5×10^{-4} | 0.31 | 23 |
| 21 | 55 | 25 | 20 | 9×10^{-5} | 0.36 | 18 |
| *22 | 50 | 25 | 25 | 4×10^{-5} | 0.42 | 13 |

* は本発明の範囲外である。

【0041】実施例2

実施例1で得られた顆粒状原料を40tonプレス成形機を使用して、成形圧力1.0ton/cm²で乾式プレス成形を行い、50×70×1mmの成形体を得た。

【0042】得られたシート状成形体を400℃×2時間でフェノール樹脂の熱硬化と脱バインダーを行った後、真空炉で800℃の熱処理を行い、フェノール樹脂を炭化させて活性炭と針状金属とカーボンの複合体である活性炭基板を作製した。

【0043】得られた活性炭基板を図1に示す簡易二重層コンデンサーの電極1として用いた時の静電容量と内部抵抗を測定した。結果は表3、4に示す通りである。

【0044】この結果より、針状金属を含有しないもの(No. 23、34)では内部抵抗が高く、針状金属の※

※含有量が20重量%を超えるもの(No. 33、44)

では静電容量が18F/g未満と低かった。

【0045】これらに対し、針状金属を0.5～20重量%の範囲で含有させた本発明実施例(No. 24～32、35～43)では、比抵抗が $1 \times 10^{-2} \sim 9 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内となり、電気二重層コンデンサーに求められる18F/g以上の静電容量を維持したまま、内部抵抗を低くできることがわかった。

【0046】なお、実施例1と同様にモリブデンを含有させた場合の結果は、タングステンの例(表3)とほぼ同じ結果であったため省略した。

【0047】

【表3】

| No | 原料調合比 (重量%) | | | 比抵抗 (Ω cm) | 内部抵抗 (Ω) | 静電容量 (F/g) |
|-----|-------------|---------|------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| | 活性炭 | フエノル 樹脂 | 針状金属 (カンガストン) | | | |
| *23 | 90 | 10 | 0 | 6×10^{-2} | 0.50 | 56 |
| 24 | 90 | 9.5 | 0.5 | 2×10^{-2} | 0.06 | 54 |
| 25 | 90 | 8.0 | 2.0 | 8×10^{-3} | 0.08 | 53 |
| 26 | 85 | 10 | 5 | 6×10^{-3} | 0.10 | 52 |
| 27 | 80 | 15 | 5 | 5×10^{-3} | 0.14 | 50 |
| 28 | 75 | 20 | 5 | 3×10^{-3} | 0.18 | 45 |
| 29 | 70 | 25 | 5 | 1×10^{-3} | 0.20 | 40 |
| 30 | 65 | 25 | 10 | 7×10^{-4} | 0.25 | 30 |
| 31 | 60 | 25 | 15 | 4×10^{-4} | 0.29 | 25 |
| 32 | 55 | 25 | 20 | 8×10^{-5} | 0.34 | 20 |
| *33 | 50 | 25 | 25 | 3×10^{-5} | 0.40 | 15 |

*は本発明の範囲外である。

[0048]

* * [表4]

| No | 原料調合比 (重量%) | | | 比抵抗 (Ω cm) | 内部抵抗 (Ω) | 静電容量 (F/g) |
|-----|-------------|---------|-------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| | 活性炭 | フエノル 樹脂 | 針状金属 (鉄) | | | |
| *34 | 90 | 10 | 0 | 6×10^{-2} | 0.50 | 56 |
| 35 | 90 | 9.5 | 0.5 | 5×10^{-2} | 0.08 | 55 |
| 36 | 90 | 8.0 | 2.0 | 4×10^{-3} | 0.10 | 54 |
| 37 | 85 | 10 | 5 | 2×10^{-3} | 0.12 | 53 |
| 38 | 80 | 15 | 5 | 8×10^{-4} | 0.16 | 48 |
| 39 | 75 | 20 | 5 | 4×10^{-4} | 0.20 | 43 |
| 40 | 70 | 25 | 5 | 2×10^{-4} | 0.22 | 38 |
| 41 | 65 | 25 | 10 | 8×10^{-5} | 0.27 | 28 |
| 42 | 60 | 25 | 15 | 4×10^{-5} | 0.31 | 23 |
| 43 | 55 | 25 | 20 | 8×10^{-6} | 0.36 | 18 |
| *44 | 50 | 25 | 25 | 4×10^{-6} | 0.42 | 13 |

*は本発明の範囲外である。

[0049] なお、以上の実施例では、針状金属を含有率50重量%の例を示したが、薄片状金属を含有させた場合も同

様であった。

【0050】また、本発明の固形状活性炭は基板に限らずさまざまな形状とすることができ、さまざまな用途に用いることができる。

【0051】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、針状及び／又は薄片状の導電剤を0.5～20重量%含有して固形状活性炭を構成したことによって、比表面積が大きいという活性炭の特徴を維持したまま比抵抗を小さくすることができる。

【0052】そのため、この活性炭を用いて電気二重層コンデンサの電極を形成すれば静電容量が高く、内部抵抗の低い高性能の電気二重層コンデンサを得ることができる。また、内部抵抗が低いことから電極を小さく

することが可能であり、電気二重層コンデンサを小型化することができる。

【0053】また、本発明によれば、活性炭粉末及び／又は活性炭繊維と、針状及び／又は薄片状の導電剤と、バインダーとを混合し、得られた混合物を成形した後、非酸化性雰囲気下で熱処理する工程から固形状活性炭を製造することによって、比表面積の高い活性炭を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】一般的な電気二重層コンデンサを示す概略図である。

【符号の説明】

1：電極

2：電解質

【図1】



NOTICES

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electric double layer capacitor using this further about the solid-like activated carbon which can be widely used as common activated carbon, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] An electric double layer capacitor arranges an electrolyte 2 between the electrode 1 which consists of two solid-like activated carbon, and 1, as shown in drawing 1, it is a capacitor using the electric double layer produced in both interface, and solid-like activated carbon is used as the above-mentioned electrode 1. Moreover, although solid-like activated carbon is used for the electrode member and the various applications of a cell in addition to this, the manufacture approach of these solid-like activated carbon is as follows.

[0003] ** The kneading object of activated carbon, carbon black, fines-like carbon or conductive carbon, and PTFE, tetrafluoroethylene resin or fluorine polymer resin was fabricated with the means which combined roll forming, compression, extrusion, rolling, extension, or these in the shape of a sheet, and solid-like activated carbon has been obtained (refer to JP,62-200715,A, No. 17311 [63 to], No. 107011 [63 to], JP,5-121269,A, and a No. 283287 [five to] official report).

[0004] ** After mixing tetrafluoroethylene resin and a solvent with the activated carbon and the conductive carbon which covered acrylic resin, polyamide resin, polycarbonate resin, etc. as a binder and kneading with 3 rolls, it fabricated in the shape of a sheet, and solid-like activated carbon has been obtained (refer to JP,2-82507,A).

[0005] ** Pressure sintering of an activated carbon particle or a carbon particle, carbon fiber or activated carbon powder, and the meso carbon was mixed and carried out, and solid-state carbon has been obtained (refer to JP,3-132009,A and a No. 201516 [three to] official report).

[0006] ** Solid-like activated carbon-carbon complex has been obtained by carrying out injection molding of activated carbon powder and the mixture of powdered phenol resin, and heat-treating them (refer to JP,6-45189,A).

[0007] ** Paper making of pulp, a dispersant, aromatic polyimide resin fiber, or Pori Flon is added and carried out to two sorts in activated carbon fiber, pulp fiber or a carbon fiber, fibrous activated carbon, and impalpable powder activated carbon (refer to JP,64-9611,A, JP,6-61093,A, and a No. 129157 [five to] official report).

[0008] ** The prepreg sheet which uses activated carbon powder, cellulose fiber, and phenol resin as a principal component is produced and calcinated [stuck by pressure, hardened and] (refer to JP,5-121271,A).

[0009] ** With activated carbon powder, the mixture made to dissolve powdered phenol resin in an organic solvent was formed on the substrate, and solid-like activated carbon has been obtained granular or by heat-treating in a non-oxidizing atmosphere after heat curing (refer to JP,4-288361,A).

[0010] ** The spheroidal carbide and thermal reaction mold spherical phenol resin which carbonized and obtained hardening mold spherical phenol resin are mixed, metal mold is filled up, heat hardening is carried out under pressurization, and after heat-treating by the inert atmosphere, there is the approach of carrying out activation (refer to JP,6-69075,A, No. 69076 [six to], and 6 No. 69077 official report).

[0011] As mentioned above, there were what is depended on the prepreg method which used what kneaded with resin, such as ethylene tetrafluoride, and was fabricated as conventional solid-like activated carbon (****), the thing (**) which carried out pressure sintering of the fine particles, the thing (**) which kneaded with resin and carried out injection molding, and which carried out the postheat treatment, paper making, etc., sticking by pressure, and heat curing (****), a thing (**) to a substrate which carries out a membrane formation postheat treatment and a thing (**) which carries out hot pressing

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although making electrostatic capacity per unit weight high, and making internal resistance low is called for when using the above-mentioned solid-like activated carbon for the polarizable electrode of an electric double layer capacitor, these both were not satisfied to the conventional activated carbon substrate.

[0013] That is, since specific surface area is large, when activated carbon had much pores, and they are used for the electrode of an electric double layer capacitor, it can make [many] the charge of the electric double layer produced in an interface with an electrolyte, and can raise electrostatic capacity. However, specific resistance was not able to make specific resistance low while it tends to become high and made electrostatic capacity high, so that pore was made [many], in order to make electrostatic capacity high.

[0014] And when the high activated carbon of specific resistance was used for the electrode of an electric double layer capacitor, in order to make internal resistance low, the electrode had to be enlarged, and there was a problem that an electric double layer capacitor could not be miniaturized.

[0015] [Means for Solving the Problem] Then, this invention is characterized by needlelike and/or having contained the piece of phosphorus-like electric conduction agent 0.5 to 20% of the weight, and constituting solid-like activated carbon.

[0016] Moreover, this invention is characterized by making specific resistance of the above-mentioned solid-like activated carbon into the range of 1×10^{-2} - 9×10^{-5} ohm-cm.

[0017] That is, this invention makes internal resistance low needlelike to solid-like activated carbon, and/or by making a piece of phosphorus-like electric conduction agent contain. However, if activated carbon is made to contain electric conduction agents, such as a metal, generally, the description of the activated carbon itself that specific surface area is large will be lost, and there is an inclination for the electrostatic capacity at the time of using as an electric double layer capacitor to become low. Then, this invention found out that both low resistance was [the electric conduction agent made to contain] satisfying with electrostatic capacity high from the ability to make resistance low with a small content needlelike by considering as the shape of a piece of phosphorus.

[0018] the above - it is because the electrostatic capacity at the time of the specific surface area of activated carbon becoming small, and using as an electric double layer capacitor, when the effectiveness that having made the content of a piece of phosphorus-like electric conduction agent into 0.5 - 20 % of the weight falls resistance at less than 0.5 % of the weight was scarce and exceeded 20 % of the weight becomes low needlelike.

[0019] In addition, as the above-mentioned electric conduction agent, although metals, such as a tungsten, molybdenum, and iron, or a carbon fiber is used, as long as resistance is lower than activated carbon (specific resistance 6×10^{-2} ohm-cm), what kind of ingredient may be used.

[0020] In addition, in this invention, it is the thing of long and slender configurations, such as the shape of a needle, and fibrous, as it is needlelike, and the shape of a piece of phosphorus is sheet metal-like. In any case, the aspect ratio (= major axis / minor axis) of a major axis and a minor axis is within the limits of 2-80, and a major axis uses the thing in within the limits which is 1-40 micrometers. Moreover, the aspect ratio in the case of-like [piece of phosphorus] makes thickness a minor axis, and makes the longest diameter a major axis.

[0021] Since it is such a configuration where a piece of phosphorus-like electric conduction agent is long and slender needlelike, the electric conduction effectiveness can be made high by small weight. Therefore, resistance can be made low, lessening the content to activated carbon and maintaining the description of the activated carbon itself that specific surface area is large.

[0022] Moreover, when larger [than 1×10^{-2} ohm-cm] and resistance used for the electrode of an electric double layer capacitor, and internal resistance will be too large and tended to make it smaller than 9×10^{-5} ohm-cm on the other hand, the specific resistance of the solid-like activated carbon of this invention was limited to the range of 1×10^{-2} - 9×10^{-5} ohm-cm, because electrostatic capacity became low.

[0023] Furthermore, with activated carbon powder and/or activated carbon fiber, a piece of phosphorus-like electric conduction agent and binders, such as thermosetting resin and thermoplastics, are mixed, the obtained mixture is fabricated, and this invention is characterized by needlelike and/or manufacturing solid-like activated carbon from the process heat-treated under a non-oxidizing atmosphere.

[0024] If the manufacture approach of this invention is explained to a detail, first, to activated carbon powder and/or activated carbon fiber, a piece of phosphorus-like electric conduction agent is added, and after fabricating further the mixture mixed and obtained considering thermosetting resin and/or a coal tar, and thermoplastics as a binder, it will consist of needlelike and/or a process which heat-treats under a non-oxidizing atmosphere, carbonizes the above-mentioned thermosetting resin and/or a coal tar, and obtains solid-like activated carbon, so that it may become 0.5 - 20% of the weight of a content.

[0025] In addition, the solid-like activated carbon of this invention is fabricated in the shape of a sheet, and it can consider as an activated carbon substrate, can fabricate by press forming etc. in the shape of a block, or can consider as the shape of a rod, or tubed by extrusion molding, or it can be made into various configurations.

[0026] Moreover, what is necessary is to be able to use a doctor blade method, a reduction roll method, the calendering roll method, etc., to stiffen thermosetting resin and/or a coal tar and just to heat-treat 600-1100 degrees C at 700-900 degrees C suitably under a non-oxidizing atmosphere as an approach of fabricating in the shape of a sheet, while carrying out a debinder at 200-500 degrees C under a non-oxidizing quality ambient atmosphere, after piercing the acquired sheet-like Plastic solid in a predetermined configuration.

[0027] Furthermore, after this invention carries out two or more laminatings of the above-mentioned sheet-like Plastic solid, it can also be heat-treated under a non-oxidizing atmosphere. That is, although the thickness which can be suitably fabricated by the sheet forming method by the doctor blade method or the calendering roll method is to about 1mm, the product of the thickness exceeding 1mm can also be easily manufactured by carrying out the laminating of the acquired sheet-like Plastic solid, and joining with thermocompression bonding or adhesion liquid, adhesives, etc.

[0028] moreover, the mixing ratio of the formed element which consists of the above-mentioned activated carbon powder and/or activated carbon fiber, a needlelike metal, and/or a piece of phosphorus-like metal, and the binder which consists of thermosetting resin and/or a coal tar -- a rate makes a formed element and makes a binder 5 - 50% of the weight of the range 50 to 95% of the weight. Here, final solid-like activated carbon will consist of complex of 50% of the weight or more of an active charcoal child and a metal powder, and 50 or less % of the weight of the carbon that combines these from the above-mentioned thermosetting resin and/or a coal tar being carbonized by heat treatment. Electrostatic capacity can be enlarged, since the ratio of activated carbon can be made high at this time, for example, when it uses as an electrode of an electric double layer capacitor.

[0029] In addition, as thermosetting resin, resol mold phenol resin, a phenol, formaldehyde system resin, polyimide resin, unsaturated polyester, BISUMA RAID system polyimide resin, cyanate resin, heat-curing mold polyphenylene ether (PPE), polyphenylene oxide (PPO), etc. are used.

[0030] Furthermore, this invention is characterized by carrying out addition mixing of the thermoplastics in addition to the above-mentioned component. That is, even if it makes the ratio of activated carbon high with 50 % of the weight or more, firmness at the time of shaping is made high, and it enabled it to fabricate good by adding thermoplastics.

[0031] In addition, as the above-mentioned thermoplastics, a polyolefine system polymer, acrylic resin, butyral resin, polyacetal resin, polyethylene phthalate (PBO), a PORIRURO pyrene (PP), a polycarbonate (PC), polyethylene (PE), polystyrene, etc. are used. These thermoplastics -- the total quantity 100 weight section of activated carbon, thermosetting resin, and/or a coal tar -- receiving -- 0 - 60 weight section -- it adds in the range of 5 - 30 weight section preferably.

[0032] Moreover, this invention is characterized by having used the above-mentioned solid-like activated carbon for the electrode, and constituting the object for electric double layer capacitors.

[0033]

[Example]

Phenol formaldehyde resin (Kanebo bell pearl S890) and the needlelike (fibrous) metal which consists of a tungsten (W), molybdenum (Mo), and iron (Fe) were prepared at a rate shown in Table 1 as example 1 phenol system activated carbon powder (specific surface area of 1700m² / g by the BET adsorption method), and thermosetting resin. In addition, by 0.05-0.15 micrometers, the major axis used [the aspect ratio] 3-12 micrometers, and, as for the needlelike metal, the minor axis used the thing of 60-80. To these 100 weight sections, the powdered butyral resin 30 weight section was added as thermoplastics, the D.B.P25 weight section was added as a plasticizer, it mixed for 20 minutes at rotational frequency 2000rpm and the temperature of 130 degrees C using the high-speed mixer, and the granulation was performed. The obtained granularity raw material was fabricated with the calendering roll making machine, and the sheet-like Plastic solid with a thickness of 1mm was acquired.

[0034] After cutting the acquired sheet-like Plastic solid in dimension of 50x70mm and performing the debinder of hardening of DENORU resin, and thermoplastics in 400 degree-Cx 2 hours, the vacuum furnace performed 800-degree C heat treatment, phenol resin was carbonized, and the activated carbon substrate which is the complex of activated carbon, a needlelike metal, and carbon was produced.

[0035] The result of having measured the electrostatic capacity and internal resistance when using as an electrode 1 of the simple double layer capacitor which shows the obtained activated carbon substrate to drawing 1 is shown in Tables 1 and 2.

[0036] Internal resistance was high what does not contain a needlelike metal (1 No. 12), and electrostatic capacity was as lower as less than 18 F/g than this result in that (11 No. 22) whose content of a needlelike metal is 25 % of the weight.

[0037] In this invention example (No.2-10, 12-20) which made the needlelike metal contain in 0.5 - 20% of the weight

of the range to these, it turned out that specific resistance becomes within the limits of 1×10^{-2} - 9×10^{-6} ohm and cm, and internal resistance can be made low, with the electrostatic capacity of 18 or more F/g maintained for which an electric double layer capacitor is asked.

[0038] In addition, since it was the almost same result as the example (Table 1) of a tungsten, the result when the specific resistance of 5.65×10^{-6} ohm-cm and molybdenum is 9.71×10^{-6} ohm-cm and the specific resistance of a tungsten which makes the above-mentioned needlelike metal makes molybdenum, as for the specific resistance of 5.2×10^{-6} ohm and cm, and iron, contain [specific resistance] was omitted.

[0039]

[Table 1]

| No | 原料配合比 (重量%) | | | 比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 内部抵抗 (Ω) | 静電容量 (F/g) |
|------|-------------|-------|------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------|
| | 活性炭 | フッ素樹脂 | 針状金属 (タングステン) | | | |
| * 1 | 90 | 10 | 0 | 6×10^{-2} | 0.50 | 60 |
| 2 | 90 | 9.5 | 0.5 | 1×10^{-2} | 0.04 | 58 |
| 3 | 90 | 8.0 | 2.0 | 8×10^{-3} | 0.06 | 57 |
| 4 | 85 | 10 | 5 | 6×10^{-3} | 0.10 | 55 |
| 5 | 80 | 15 | 5 | 4×10^{-3} | 0.14 | 50 |
| 6 | 75 | 20 | 5 | 2×10^{-3} | 0.18 | 45 |
| 7 | 70 | 25 | 5 | 1×10^{-3} | 0.20 | 40 |
| 8 | 65 | 25 | 10 | 7×10^{-4} | 0.25 | 30 |
| 9 | 60 | 25 | 15 | 3×10^{-4} | 0.29 | 25 |
| 10 | 55 | 25 | 20 | 7×10^{-5} | 0.34 | 20 |
| * 11 | 50 | 25 | 25 | 2×10^{-4} | 0.40 | 15 |

* は本発明の範囲外である。

[0040]

[Table 2]

| No | 原料配合比 (重量%) | | | 比抵抗 (Ω cm) | 内部抵抗 (Ω) | 静電容量 (F/g) |
|-----|-------------|---------|-------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| | 活性炭 | フェノール樹脂 | 針状金属 (鉄) | | | |
| *12 | 90 | 10 | 0 | 6×10^{-2} | 0.50 | 60 |
| 13 | 90 | 8.5 | 0.5 | 5×10^{-2} | 0.05 | 57 |
| 14 | 90 | 8.0 | 2.0 | 4×10^{-2} | 0.08 | 55 |
| 15 | 85 | 10 | 5 | 2×10^{-2} | 0.12 | 53 |
| 16 | 80 | 15 | 5 | 8×10^{-3} | 0.16 | 48 |
| 17 | 75 | 20 | 5 | 4×10^{-3} | 0.20 | 43 |
| 18 | 70 | 25 | 5 | 2×10^{-3} | 0.22 | 38 |
| 19 | 65 | 25 | 10 | 8×10^{-4} | 0.27 | 28 |
| 20 | 60 | 25 | 15 | 5×10^{-4} | 0.31 | 23 |
| 21 | 55 | 25 | 20 | 9×10^{-5} | 0.36 | 18 |
| *22 | 50 | 25 | 25 | 4×10^{-6} | 0.42 | 13 |

* は本発明の範囲外である。

[0041] 40ton press-forming machine is used for the granularity raw material obtained in the example 2 example 1, and it is compacting pressure 1.0 ton/cm². Dust pressing was performed and the 50x70x1mm Plastic solid was acquired.

[0042] After performing heat curing and the debinder of phenol resin for the acquired sheet-like Plastic solid in 400 degree-Cx 2 hours, the vacuum furnace performed 800-degree C heat treatment, phenol resin was carbonized and the activated carbon substrate which is the complex of activated carbon, a needlelike metal, and carbon was produced.

[0043] The electrostatic capacity and internal resistance when using as an electrode 1 of the simple double layer capacitor which shows the obtained activated carbon substrate to drawing 1 were measured. A result is as being shown in Tables 3 and 4.

[0044] Internal resistance was high what does not contain a needlelike metal (23 No. 34), and electrostatic capacity was as lower as less than 18 F/g than this result in that (33 No. 44) by which the content of a needlelike metal exceeds 20 % of the weight.

[0045] In this invention example (No.24-32, 35-43) which made the needlelike metal contain in 0.5 - 20% of the weight of the range to these, it turned out that specific resistance becomes within the limits of 1×10^{-2} - 9×10^{-6} ohm and cm, and internal resistance can be made low, with the electrostatic capacity of 18 or more F/g maintained for which an electric double layer capacitor is asked.

[0046] In addition, since it was the almost same result as the example (Table 3) of a tungsten, the result at the time of making molybdenum contain like an example 1 was omitted.

[0047]

[Table 3]

| No | 原料調合比 (重量%) | | | 比抵抗 (Ω cm) | 内部抵抗 (Ω) | 静電容量 (pF/g) |
|------|-------------|----------|------------------|-----------------------|----------------------|----------------|
| | 活性炭 | 7x/-# 樹脂 | 針状金属 (タングステン) | | | |
| * 23 | 90 | 10 | 0 | 6×10^{-2} | 0.50 | 56 |
| 24 | 90 | 9.5 | 0.5 | 2×10^{-2} | 0.06 | 54 |
| 25 | 90 | 8.0 | 2.0 | 8×10^{-3} | 0.08 | 53 |
| 26 | 85 | 10 | 5 | 6×10^{-3} | 0.10 | 52 |
| 27 | 80 | 15 | 5 | 5×10^{-3} | 0.14 | 50 |
| 28 | 75 | 20 | 5 | 3×10^{-3} | 0.18 | 45 |
| 29 | 70 | 25 | 5 | 1×10^{-3} | 0.20 | 40 |
| 30 | 65 | 25 | 10 | 7×10^{-4} | 0.25 | 30 |
| 31 | 60 | 25 | 15 | 4×10^{-4} | 0.29 | 25 |
| 32 | 55 | 25 | 20 | 8×10^{-5} | 0.34 | 20 |
| * 33 | 50 | 25 | 25 | 3×10^{-5} | 0.40 | 15 |

* は本発明の範囲外である。

[0048]
[Table 4]

| No | 原料配合比 (重量%) | | | 比抵抗 (Ω cm) | 内部抵抗 (Ω) | 静電容量 (F/g) |
|-----|-------------|-------|-------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| | 活性炭 | フッ素樹脂 | 針状金属 (鉄) | | | |
| *34 | 90 | 10 | 0 | 6×10^{-2} | 0.50 | 56 |
| 35 | 90 | 8.5 | 0.5 | 5×10^{-2} | 0.08 | 55 |
| 36 | 90 | 8.0 | 2.0 | 4×10^{-2} | 0.10 | 54 |
| 37 | 85 | 10 | 5 | 2×10^{-2} | 0.12 | 53 |
| 38 | 80 | 15 | 5 | 8×10^{-3} | 0.16 | 48 |
| 39 | 75 | 20 | 5 | 4×10^{-3} | 0.20 | 43 |
| 40 | 70 | 25 | 5 | 2×10^{-3} | 0.22 | 38 |
| 41 | 65 | 25 | 10 | 8×10^{-4} | 0.27 | 28 |
| 42 | 60 | 25 | 15 | 4×10^{-4} | 0.31 | 23 |
| 43 | 55 | 25 | 20 | 8×10^{-5} | 0.36 | 18 |
| *44 | 50 | 25 | 25 | 4×10^{-6} | 0.42 | 13 |

* は本発明の範囲外である。

[0049] In addition, although the above example showed the example which made the needlelike metal contain, it was also the same as when a piece of phosphorus-like metal is made to contain.

[0050] Moreover, the solid-like activated carbon of this invention can do ** made not only into a substrate but into various configurations, and can be used for various applications.

[0051]

[Effect of the Invention] According to this invention, specific resistance can be made small as mentioned above by having contained the piece of phosphorus-like electric conduction agent 0.5 to 20% of the weight, and having constituted solid-like activated carbon, with [needlelike and/or] the description of the activated carbon that specific surface area is large maintained.

[0052] Therefore, if the electrode of an electric double layer capacitor is formed using this activated carbon, electrostatic capacity is high and the electric double layer capacitor of high performance with low internal resistance can be obtained. Moreover, since internal resistance is low, it is possible to make an electrode small, and an electric double layer capacitor can be miniaturized.

[0053] Moreover, according to this invention, with activated carbon powder and/or activated carbon fiber, after mixing a piece of phosphorus-like electric conduction agent, and a binder and fabricating the obtained mixture, activated carbon with a high specific surface area can be easily manufactured needlelike and/or by manufacturing solid-like activated carbon from the process heat-treated under a non-oxidizing atmosphere.

[Translation done.]